

525,026

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

22 FEB 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/027217 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **F01D 5/28**,  
G01N 27/90, 27/82, G01B 1/00

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECK, Thomas  
[DE/DE]; Jaegerstrasse 25d, 16341 Zepernick (DE). RE-  
ICHE, Ralph [DE/DE]; Bulgenbachweg 15, 13465  
Berlin (DE). WILKENHÖNER, Rolf [DE/DE];  
Kaiserin-Aug.-Allee 86b, 10589 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008558

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München  
(DE).

(22) Internationales Anmelde datum:  
1. August 2003 (01.08.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

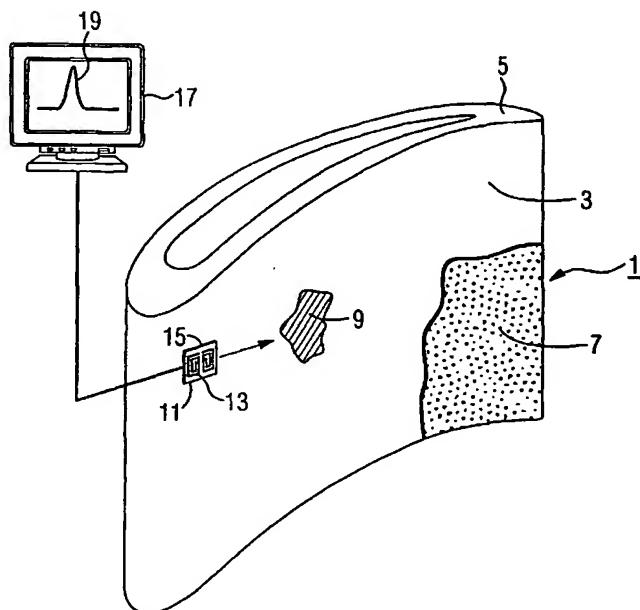
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TESTING A COMPONENT IN A NON-DESTRUCTIVE MANNER AND FOR PRODUCING A GAS TURBINE BLADE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ZERSTÖRUNGSFREIEN PRÜFUNG EINES BAUTEILS SOWIE ZUR HERSTELLUNG EINER GASTURBINENSCHAUFEL



(57) Abstract: The invention relates to a method for testing a component (5), whereby subsurface corrosion regions (9) of oxidised carbides or of the subsurface sulphidised base material are determined by means of an eddy current measurement. In this way, the gas turbine blades can be ground or rejected especially before a costly cleaning and coating process carried out thereon.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/027217 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung eines Bauteils (5), bei der mittels einer Wirbelstrommessung oberflächennahe Korrosionsbereiche (9) oxidierten Carbide bzw. oberflächennahe sulfidierten Grundmaterials ermittelt werden. Hierdurch kann insbesondere bereits vor einem aufwendigen Reinigungs- und Beschichtungsprozess der Gasturbinenschaufel ein Abschleifen bzw. Aussondern der Schaufeln erfolgen.

Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung eines Bauteils sowie  
zur Herstellung einer Gasturbinenschaufel

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zerstörungsfreien  
Prüfung eines Bauteils.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstel-  
lung einer Gasturbinenschaufel.

10

Die WO 97/23762 offenbart ein Verfahren zur  
Schichtdickenmessung, das davon ausgeht, dass eine elektrisch  
leitende Schicht auf einem Grundwerkstoff vorliegt, wobei die  
15 Leitfähigkeiten von Schicht und Grundwerkstoff  
unterschiedlich sein müssen. Das Verhältnis der Leitfähigkeit  
von Schicht und Grundwerkstoff ist auf ein Verhältnis von 0,7  
bis 1,5 eingeschränkt. Außerdem werden insbesondere  
Wechselströme in einem Bereich von 1,5 bis 3,5 MHz verwendet.

20

Die GB 22 79 75 A1 beschreibt Leitfähigkeitsmessungen im  
oberflächennahen Bereich für Werkstoffe mit hoher  
magnetischer Permeabilität, die man nur in magnetischer  
Sättigung prüfen kann.

25

Die US-PS 5,793,206 beschreibt eine Messsonde zur  
Schichtdickenmessung.

Diese Verfahren beziehungsweise die Sonden haben den  
30 Nachteil, dass sie nur Schichtdicken bestimmen können.

In dem Buch von H. Blumenauer "Werkstoffprüfung", 5. Aufl.,  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1989,  
35 ist die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung mit dem Wirbel-  
stromverfahren beschrieben. Es beruht darauf, dass das elek-  
tromagnetische Wechselfeld einer von Wechselstrom durchflos-

senen Spule verändert wird, wenn eine metallische Probe in ihren Wirkungsbereich gebracht wird. Durch das Primärfeld der Spule wird in der zu untersuchenden Probe eine Wechselspannung induziert, die ihrerseits einen Wechselstrom erzeugt,  
5 der seinerseits wiederum ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Dieses sekundäre Wechselfeld wirkt charakteristischerweise dem Primärfeld entgegen und verändert somit dessen Parameter. Die Veränderung lässt sich messtechnisch erfassen. Dazu wird beispielsweise bei Spulen mit Primär- und Sekundär-  
10 wicklung die Sekundärspannung gemessen (transformatorisches Prinzip). Oder es wird, beispielsweise bei Spulen mit nur einer Wicklung, deren Scheinwiderstand ermittelt (parametrisches Prinzip). Gemäß der in einem Wechselstromkreis geltenden Gesetze wird durch die Induktion in der Spule und in der  
15 Probe bei der parametrischen Anordnung außer dem Ohm'schen Widerstand noch ein induktiver Widerstand erzeugt und bei der transformatorischen Anordnung außer der realen Messspannung noch eine imaginäre Messspannung erzeugt. Beide Anteil werden in komplexer Form in der Scheinwiderstandsebene bzw. der  
20 komplexen Spannungsebene dargestellt. In diesen beiden Beispielen macht sich die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung den Effekt zu Nutze, dass die Veränderungen des Primärfeldes von den physikalischen und geometrischen Probeneigenschaften sowie den Geräteeigenschaften abhängen. Geräteeigenschaften  
25 sind u.a. die Frequenz, die Stromstärke, die Spannung und die Windungszahl der Spule. Probeneigenschaften sind u.a. elektrische Leitfähigkeit, Permeabilität, Probenform sowie Werkstoffinhomogenitäten im Bereich der Wirbelströme. Neuere Geräte zur induktiven Prüfung erlauben Messungen bei mehreren  
30 Anregungsfrequenzen. Dazu kann beispielsweise die Frequenz während einer Messung automatisch verändert werden, oder die Frequenz wird vom Benutzer während zweier Messungen manuell verstellt. Die Frequenz hat einen wesentlichen Einfluss auf die Eindringtiefe der Wirbelströme. Es gilt näherungsweise:  
35

$$\delta = \frac{503}{\sqrt{f \cdot \sigma \cdot \mu_r}}$$

$\delta$  [mm] Eindringtiefe,  
f [Hz] Frequenz,  
 $\sigma$  [MS/m = m/( $\Omega$ mm<sup>2</sup>)] spezifische Leitfähigkeit,  
5  $\mu_r$  relative Permeabilität.

Die Standardeindringtiefe verringert sich mit wachsender Frequenz.

10 In dem Artikel "Non-Destructive Testing of Corrosion Effect on High Temperature Protective Coatings" von G. Dibelius, H.J. Krischel und U. Reimann, VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990), Nr. 9, ist eine zerstörungsfreie Prüfung von Korrosionsprozessen in Schutzschichten von Gasturbinenschaufeln beschrieben. Eine Messmethode bei Nickel-basierten Schutzschichten ist die Messung der magnetischen Permeabilität aufgrund eines sich im Korrosionsprozess ändernden Ferromagnetismus, d.h. der Werkstoff weist eine sehr hohe relative magnetische Permeabilität (> 100 -1000) auf, in der 15 Schutzschicht. Für den Fall eines Platin-Aluminium-Schutzschichtsystems wird die Möglichkeit der Wirbelstrommessung diskutiert. Aufgrund der gemessenen Signalhöhen kann auf eine Schichtdicke der Schutzschicht geschlossen werden.

20

25 In dem Artikel "How to cast Cobalt-Based Superalloys" von M.J. Wouls in: Precision Metal, April 1969, S. 46, sowie in dem Artikel von M.J. Wouls und T.R. Cass, "Recent Developments in MAR-M Alloy 509", Cobalt, Nr. 42, Seiten 3 bis 13, ist beschrieben, dass es beim Gießen von Bauteilen wie auch 30 Gasturbinenschaufeln zur Reaktion der erstarrenden oder bereits erstarrten Bauteilloberfläche mit dem Material der Gusschale kommen kann. Dabei kann es z.B. zur Oxidation von Carbiden im Gussbauteil kommen. Ein solcher Vorgang wird hier 35 weiterhin als "Inner Carbiden Oxidation", ICO, bezeichnet. Die Entstehung von ICO hat einen Abbau von die Korngrenzen einer Legierung verstärkenden Carbiden zur Folge.

- Insbesondere im oberflächennahen Bereich einer Gasturbinenschaufel kann dies zu einer erheblichen Materialschwächung führen. Die Legierungen werden üblicherweise im Vakuumguss vergossen. Der zur Oxidation erforderliche Sauerstoff kommt aus dem Material der Gusschale, z.B. Siliziumdioxid, Zirkondioxid oder Aluminiumoxid. Dadurch entstehen Oxidphasen auf den Korngrenzen. Die 5 ursprünglichen Carbide werden beispielsweise zu Zirkon-, Titan- oder Tantal-reichen Oxiden transformiert. Die Tiefe des Bereichs, der oxidierte Carbide enthält, ist von Parametern abhängig, wie dem Kohlenstoffgehalt in der Legierung, 10 der Zusammensetzung von Gusschalenmaterial und Gusslegierung oder auch der Abkühlgeschwindigkeit. Typischerweise kann eine solche oxidhaltige Schicht etwa 100 bis 300 µm dick sein. Für 15 eine Qualitätskontrolle ist es wünschenswert, die die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigenden Oxidbereiche oxiderter Carbide nachweisen zu können. Zerstörungsfrei ist dies bisher nicht möglich.
- Nickel- und Kobalt-Basislegierungen neigen unter bestimmten Umgebungsbedingungen zur Ausbildung einer Korrosionsform, die Hochtemperatur-Korrosion (HTK) genannt wird. Aus werkstofftechnischer Sicht ist HTK eine an den Korngrenzen verlaufende, komplexe Sulfidation des Grundwerkstoffs. Mit voranschreitender HTK werden tragende Querschnitte von Bauteilen 20 geschwächt. Die Kenntnis der Tiefe des HTK-Angriffs ist wichtig, um die Betriebssicherheit und Restlebensdauer eines Bauteils abschätzen zu können, und um zu entscheiden, ob eine Aufarbeitung (z.B. Refurbishment von Gasturbinenschaufeln) 25 möglich ist.
- Es ist daher Aufgabe der Erfindung ein Messverfahren aufzuzeigen, mit dem sich auch Hochtemperaturkorrosion (degradierte Bereiche) eines Bauteils, die sich insbesondere 30 entlang von Korngrenzen ausbildet, ermitteln lässt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur 35 Herstellung einer Gasturbinenschaufel anzugeben, bei dem auf

einen Grundkörper der Gasturbinenschaufel eine Korrosionsschutzschicht aufgebracht wird, wobei Qualität und Lebensdauer der Korrosionsschutzschicht besonders hoch sind.

- 5 Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahren gemäß Patentanspruch 1 bzw. 10. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.
- 10 Erfindungsgemäß wird die auf ein Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung eines Bauteils gerichtete Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung, bei dem zwei verschiedene Messfrequenzen benutzt werden.
- 15 Erfindungsgemäß wird die auf ein Herstellungsverfahren gerichtete Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Gasturbinenschaufel, bei dem ein Grundkörper der Gasturbinenschaufel gegossen, die Oberfläche des Grundkörpers für das Aufbringen einer Korrosionsschutzschicht gereinigt
- 20 und aktiviert und anschließend die Korrosionsschutzschicht aufgebracht wird, wobei nach dem Gießen und vor der Reinigung und Aktivierung mittels einer Wirbelstrommessung die Oberfläche auf das Vorhandensein von Oxidbereichen oxidiert Carbide untersucht wird.
- 25 Gerade bei einer Gasturbinenschaufel kommt es aufgrund der sowohl hohen thermischen als auch mechanischen Belastungen in besonderem Maße auf ein fehlerfreies Gefüge des Grundwerkstoffes an. In diesem Bereich ist also eine Qualitätsüberprüfung hinsichtlich ICO-haltiger bzw. korrodierter Bereiche von großem Wert.
- 30 Vorzugsweise ist die Legierung eine Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung. Solche Superlegierungen sind im Gasturbinenbau bestens bekannt und zeichnen sich insbesondere durch eine besondere Hochwarmfestigkeit aus. Gerade solche Superlegierungen neigen aber dazu, beim Gießen mit dem Sauerstoff der
- 35

Gussform zu reagieren und dabei die erwähnten ICO-Bereiche zu bilden.

Bei Gasturbinenschaufeln kommen häufig Korrosionsschutzschichten zum Einsatz, die auf einen Grundkörper aufgebracht werden. Der Grundkörper ist dabei vorzugsweise aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung gebildet. Weiter bevorzugt besteht die Schutzschicht aus einer Legierung der Art MCrAlY, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe (Eisen, Kobalt, Nickel), Cr Chrom, Al Aluminium und Y Yttrium ausgewählt ist aus der Gruppe (Yttrium, Lanthan, Seltene Erden). Eine solche Schutzschicht erfordert eine Vorbehandlung der Oberfläche des Grundkörpers um eine dauerhafte Haftung zwischen dem Grundkörper und der Schutzschicht zu gewährleisten. Ein geeigneter Reinigungsprozess, der gleichzeitig die Oberfläche für die gute Verbindung mit der Schutzschicht aktiviert, ist ein Sputter-Prozess, bei dem Ionen auf die Grundkörperoberfläche beschleunigt werden und die Oberfläche dabei über ihre kinetische Energie reinigen und aktivieren. Versuche haben nun ergeben, dass ICO-Bereiche in der Oberflächenschicht eine geeignete Reinigung und Aktivierung der Grundkörperoberfläche verhindern. Die ICO-Bereiche können durch den Sputter-Prozess nicht abgetragen werden. Sie werden regelrecht freigelegt, weil Metall oder Verunreinigungen, die sie zum Teil verdeckt haben, bevorzugt abgetragen werden, nicht aber die Oxide selbst. Dies führt zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Haftung der Schutzschicht auf dem Schaufelgrundkörper.

Um bereits vor dem aufwendigen Reinigungs- und Beschichtungsprozess bei einer Gasturbinenschaufel eine Aussage treffen zu können, ob ICO-haltige Bereiche an der Oberfläche des Grundkörpers vorhanden sind, wird die Wirbelstrommessung eingesetzt. Hierdurch ist man nun erstmals in der Lage, kostengünstig bereits im Vorfeld die Schaufeln mit ICO-haltigen Bereichen über einen Schleifprozess zu reinigen oder bereits im Vorfeld auszusondern. Erfolgreich gereinigte Schaufeln oder von vorn herein nicht ICO-Bereich-belastete Schaufeln werden

sodann mit der Schutzschicht versehen, was vorzugsweise durch ein Plamaspritzen geschieht.

Die Zusammensetzung der Grundkörper-Superlegierung ist bevorzugt wie folgt (Angaben in Gewichtsprozenten):

24% Chrom, 10% Nickel, 7% Wolfram, 3,5% Tantal, 0,2% Titan, 0,5% Zirkon, 0,6% Kohlenstoff und der Rest Kobalt. Diese Legierung wird auch unter dem Handelsnamen MAR-M 509 geführt.

10

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung beispielhaft näher erläutert. Es zeigen teilweise schematisch und nicht maßstäblich:

- 15 Figur 1 ein Verfahren zur Prüfung einer Gasturbinenschaufel auf ICO-Bereiche,  
Figur 2 eine Gasturbinenschaufel mit sichtbaren ICO-Bereichen,  
Figur 3 einen Teil eines Längsschnittes durch den Grundkörper  
20 einer Gasturbinenschaufel mit einer ICO-Schicht,  
Figur 4 Messkurven, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren ermittelt werden,  
Figur 5 schematisch einen oberflächennahen Bereich eines Bauteils, das degradiert ist, und  
25 Figur 6 eine beispielhafte Sonde für das erfindungsgemässe Verfahren.

30 Gleiche Bezugszeichen haben in den verschiedenen Figuren die gleiche Bedeutung.

Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die degradierten Bereiche, insbesondere die Oxidbereiche  
35 oxidierter Carbide (ICO, siehe oben) bzw. die Korrosionsbereiche von sulfidiertem Grundwerkstoff mit hinreichender Genauigkeit über eine Wirbelstrommessung nachge-

wiesen werden können. Eine solche Wirbelstrommessung beruht, wie oben ausgeführt, insbesondere auf der vom Grundmaterial verschiedenen elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der degradierten oder der ICO-Bereiche. Versuche konnten

- 5 weiterhin belegen, dass die Empfindlichkeit des Verfahrens sogar ausreicht, eine Bestimmung der Tiefe der vorliegenden ICO-haltigen Bereiche (bspw. schichtförmig angeordnet oder bis zu einer gewissen Schichtdicke vorhanden) zu bestimmen. Wie oben ausgeführt, sind dazu Wirbelstrommessungen bei  
10 unterschiedlichen Anregungsfrequenzen (Messfrequenzen) nötig. Bei geeignet tiefen Frequenzen ist die Wirbelstromausbreitung in dem ICO-haltigen Bereich zu vernachlässigen, so dass die Messung nur durch die Eigenschaften des Grundwerkstoffes bestimmt wird. In einem Übergangsbereich wird die Änderung  
15 des Primärfeldes durch die Wirbelströme sowohl im ungestörten Grundwerkstoff als auch in dem ICO-haltigen Bereich bedingt. Ab einer gewissen Frequenzhöhe breitet sich das  
Wirbelstromfeld nur in dem ICO-haltigen Bereich aus. Es tritt  
demzufolge ein definierter Übergang in der Messgröße (z.B.  
20 Leitfähigkeit oder Permeabilität) als Funktion der  
Anregungsfrequenz auf. Durch Korrelation der Frequenz, bei  
welcher der Einfluss der ICO-haltigen Schicht überwiegt, mit  
der Eindringtiefe des Wirbelstromfeldes lässt sich die Tiefe  
des ICO-haltigen Bereichs bestimmen.

25

- Figur 1 zeigt schematisch ein Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung eines Bauteils 5, insbesondere einer Gasturbinenschaufel 1, mittels eines Wirbel-  
30 stromprüfverfahrens. Die Gasturbinenschaufel 1 weist eine Oberfläche 3 auf. Auf der Oberfläche 3 ist in einem Teilbereich eine Schutzschicht 7 aufgebracht, welche der Vollständigkeit halber in Figur 1 aufgenommen wurde, obwohl das Aufbringen dieser Schutzschicht 7 erst nach einer  
35 erfolgten Wirbelstromprüfung durchgeführt wird. In der Oberfläche 3 ist ein degraderter Bereich, bspw. ein Korrosionsbereich 9 oder ein Oxidbereich 9 oxidiert Carbide durch

eine Reaktion mit einer nicht dargestellten Formschale im Gussprozess beim Abgießen der Gasturbinenschaufel 1 entstanden. Durch Reaktion mit Sauerstoff aus dieser Formschale haben sich in diesem Korrosionsbereich 9 bzw. Oxidbereich 9

5 Carbide in Oxide umgewandelt. Ebenso können in der Oberfläche 3 durch Hochtemperaturkorrosion, bspw. im Einsatz, ein Korrosionsbereich 9 von sulfidiertem Grundmaterial entstanden sein.

Dies führt einerseits dazu, dass die Festigkeit des Grundkör-  
10 permaterials in diesem Bereich herabgesetzt ist, da die die Korngrenzen verfestigende Wirkung der Carbide entfällt.

Weiterhin hat dies zur Folge, dass ein vor dem Aufbringen der Schutzschicht 7 erfolgender Reinigungs- und Aktivierungsprozess mittels eines Sputterns im

15 Korrosionsbereich 9 ohne Wirkung bleibt. Hierdurch wird die Haftung der Schutzschicht 7 auf dem Grundkörper 5 erheblich beeinträchtigt.

Um bereits vor dem aufwendigen Reinigungs- und Beschichtungsprozess störende Korrosionsbereiche 9 zu  
20 ermitteln, wird ein Wirbelstrommessverfahren angewandt.

Hierzu wird eine Wirbelstromsonde 11 über die Oberfläche 3 geführt, die direkt auf der Oberfläche 3 aufliegt.

Auf einem flexiblen Kunststoffträger 15 sind elektrische Spulen 13 angeordnet, durch die mittels eines Wechselstroms  
25 durch die Spulen 13 ein magnetisches Feld erzeugt wird.

Dieses induziert in der Oberfläche 3 elektrische Ströme, die wiederum über ihr Magnetfeld in die Spulen 13 zurückkoppeln. Dies wird als Signal 19 in einer Auswerteeinheit 17 sichtbar, die mit der Wirbelstromsonde 11 verbunden ist. Abhängig  
30 insbesondere von der elektrischen Leitfähigkeit, aber auch von der magnetischen Permeabilität des Materials im Bereich der Wirbelstromsonde 11 ergibt sich ein unterschiedlich starkes Signal 19. Durch eine unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit und magnetische Permeabilität in dem  
35 Korrosionsbereich 9 ist dieser mittels der Wirbelstromsonde 11 detektierbar.

10

Darüber hinaus kann durch eine Frequenzveränderung im Wechselfeld der Wirbelstromsonde 11 eine Tiefenbestimmung für den Korrosionsbereich 9 durchgeführt werden. Somit ist es 5 erstmals möglich, zerstörungsfrei Korrosionsbereiche (ICO) 9 nachzuweisen. Dies hat insbesondere erhebliche Kostenvorteile als Konsequenz, da die Schaufeln bereits vor einem aufwendigen Reinigungs- und Beschichtungsprozess sauber geschliffen bzw. ausgesondert werden können.

10

Figur 2 zeigt nach einem Reinigungs- und Aktivierungsprozess mittels Sputtern sichtbar gewordene ICO-Bereiche 9 bei einer Gasturbinenschaufel 1. Die ICO-Bereiche 9 sind hier insbesondere konzentriert in einem Übergangsbereich zwischen dem 15 Schaufelblatt 21 und dem Befestigungsbereich 23.

In Figur 3 ist in einem Längsschnitt die Ausbildung eines ICO-Bereichs 9 an der Oberfläche 3 des Bauteils 5 dargestellt. Das Bauteil 5 besteht aus der oben genannten MAR-M 20 509 Kobaltbasis-Superlegierung. Die Dicke der ICO-Schicht liegt bei ca. 100  $\mu\text{m}$ .

25 Figur 4 stellt die Messkurven dar, die man mit dem erfundungsgemäßen Verfahren ermittelt. Bestimmt wird die magnetische Permeabilität  $\mu$  (und daraus die relative magnetische Permeabilität  $\mu_r$ ) oder die elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz  $f$ .  
30 Die verwendeten Werkstoffe haben eine sehr geringe magnetische Permeabilität  $\mu_r$  ungefähr gleich 1 (1,001) oder maximal 1,2.  
Eine Messsonde (Fig. 6) wird auf den Grundwerkstoff oder das Substrat aufgelegt, wobei dann die Frequenz  $f$  in einem 35 Bereich von 500 kHz bis 35 MHz verändert wird.

Je grösser die Frequenz wird, desto kleiner wird das Wechselwirkungsvolumen, das durch die Wirbelströme erzeugt wird.

- 5 So werden zumindest zwei Messpunkte 20 gemessen. Bei kleinen Frequenzen  $f$  ist das Wechselwirkungsvolumen sehr groß, so dass fast ausschließlich nur die Eigenschaften des Grundwerkstoffes gemessen werden und Veränderungen dieser Grössen im oberflächennahen Bereich vernachlässigbar sind.
- 10 Diese Art der Messung ist vergleichbar mit einem nichtkorrodierten Grundwerkstoff. Die Messkurve 23 des Grundwerkstoffes ist also schon durch einen einzigen Messpunkt bestimmt, da diese eine Parallele zur Frequenzachse ergibt. Es können jedoch auch noch mehr
- 15 Messpunkte 20 zur Bestimmung der Parallelen aufgenommen werden.

- Nachdem man mit kleinen Frequenzen  $f$ , also bei grossen Wechselwirkungsvolumen (Eindringtiefen), die nur die
- 20 Eigenschaften des Substrats ergeben, begonnen hat, wird die Frequenz  $f$  weiter erhöht (2. Messpunkt), wodurch das Wechselwirkungsvolumen (Eindringtiefe) kleiner wird. Das Wechselwirkungsvolumen wird so klein, dass es sich fast ausschließlich nur noch im Bereich der Oberfläche 3 des
- 25 Bauteils 5 befindet. Gerade in diesem Bereich sind bspw. ausschliesslich oder sehr häufig degradierte, d.h. korrodierte, oxidierte oder sulfidierte Bereiche vorhanden. Die magnetische Permeabilität oder elektrische Leitfähigkeit dieser degradierten Bereiche ist verändert und ergibt eine
- 30 Abweichung der Messkurve 26 des Bauteils 5.

- Somit können in einem Frequenzscan die Eigenschaften des Grundwerkstoffes und die Lage und Grösse der korrodierten Bereiche ermittelt werden.
- 35 Der zu untersuchende Bereich muss nicht in magnetischer Sättigung liegen.

Figur 5 zeigt einen oberflächennahen Bereich eines Bauteils, das korrodiert ist.

Ausgehend von der Oberfläche 3 sind Korngrenzen 32 vorhanden, die oxidiert, korrodiert oder auf sonstige Art und Weise  
5 degradiert sind. Dies können auch oxidierte Ausscheidungen sein. Ebenso können im Bereich der Oberfläche 3 Löcher 35 vorhanden sein, bei denen schon Material aus der Oberfläche 3 herausgebrochen sind. Bei entsprechend hoch genug gewählter Frequenz f ist das Wechselwirkungsvolumen 38 so ausgebildet,  
10 dass es an die korrodierten Bereiche 9 angrenzt. Das Messsignal wird dann von den korrodierten Korngrenzen 32 und den Löchern 35 in einem stärkeren Maße beeinflusst. Diese Veränderung wird mit dem Messsignal registriert und zeigt an, dass eine Störung des Bauteils oder des Substrats vorliegt.  
15

Figur 6 zeigt eine beispielhafte Sonde 11, die für dieses Messverfahren geeignet ist.

Eine Erregerspule 44 und eine Signalspule 47 sind  
20 mäanderförmig auf einem Substrat oder einer Folie 50 angeordnet. Zur näheren Anordnungsweise und Funktionsweise der Spulen wird auf die US-PS 5,793,206 verwiesen. Diese Patentschrift soll ausdrücklich in die Offenbarung dieser Anmeldung einbezogen sein. Im Gegensatz zur bisherigen  
25 Verwendung dieser Sonde (Schichtdickenmessung), wird diese Spule 11 mit verschiedenen Frequenzen f beaufschlagt, wie es schon in Figur 4 beschrieben wurde.

## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung eines Bauteils

5       (5),  
insbesondere einer Gasturbinenschaufel (1),  
bei dem mittels einer Wirbelstrommessung Bereiche (9) des  
Bauteils (5),  
die degradiert sind,  
10      ermittelt werden,  
wobei zur Wirbelstrommessung mindestens zwei verschiedene  
Messfrequenzen (f) verwendet werden,  
wobei das Bauteil (5) und die Bereiche (9) keine  
ferromagnetischen Materialien enthalten.

15

## 2. Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung eines Bauteils

(5),  
insbesondere einer Gasturbinenschaufel (1),  
bei dem mittels einer Wirbelstrommessung Bereiche (9) des  
20     Bauteils (5),  
die degradiert sind,  
ermittelt werden,  
wobei zur Wirbelstrommessung mindestens zwei verschiedene  
Messfrequenzen (f) verwendet werden,  
25     wobei zuerst eine tiefe Frequenz (f) und dann eine hohe  
Frequenz (f) verwendet wird.

3. Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung eines Bauteils  
(5),

30     insbesondere einer Gasturbinenschaufel (1),  
bei dem mittels einer Wirbelstrommessung Bereiche (9) des  
Bauteils (5),  
die degradiert sind,  
ermittelt werden,  
35     wobei zur Wirbelstrommessung mindestens zwei verschiedene  
Messfrequenzen (f) verwendet werden,  
wobei die Frequenz (f) kontinuierlich von einer tiefen

14

Frequenz (f) zu einer hohen Frequenz (f) in einem Frequenzscan verändert wird.

5 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
bei dem oberflächennahe Oxidbereiche (9) oxidierter Carbide des Bauteils (5) die degradierten Bereiche (9) darstellen.

10 5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, oder 4  
bei dem das Bauteil (5) aus einer carbidhaltigen Legierung besteht.

15 6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
das Bauteil (5) aus einer Nickel- oder Kobalt-basierten  
20 Superlegierung besteht.

25 7. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
bei dem oberflächennahe sulfidierte Bereiche (9) des Bauteils (5) die degradierten Bereiche (9) darstellen.

30 8. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
eine Messsonde mit mäanderförmigen Spulen verwendet wird.

35

9. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass

5 die relative magnetische Permeabilität des Bauteils (5)  
kleiner oder gleich 1,2 ist.

10 10. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass

eine Frequenz (f) zur Wirbelstrommessung im Bereich von  
500 kHz bis 35 MHz liegt.

15

11. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass

20 eine Messsonde (11) zur Wirbelstrommessung direkt auf der  
Oberfläche (3) des Bauteils (5) aufliegt.

12. Verfahren zur Herstellung einer Gasturbinenschaufel, bei  
25 dem ein Grundkörper (5) der Gasturbinenschaufel (1)  
gegossen,

die Oberfläche (3) des Grundkörpers (5) für das Aufbringen  
einer Korrosionsschutzschicht (7) gereinigt und aktiviert  
und anschliessend die Korrosionsschutzschicht (7)

30 aufgebracht wird,  
wobei nach dem Gießen und vor der Reinigung und  
Aktivierung mittels einer Wirbelstrommessung die  
Oberfläche (29) auf das Vorhandensein von degradierten  
Bereichen untersucht wird.

35

13. Verfahren zur nach Anspruch 12,  
durch gekennzeichnet, dass

5

zur Wirbelstrommessung mindestens zwei verschiedene Messfrequenzen ( $f$ ) verwendet werden.

10 . 14. Verfahren nach Anspruch 12,  
bei dem der Grundkörper (5) aus einer Nickel- oder Kobalt-  
basis-Superlegierung besteht.

15 15. Verfahren nach Anspruch 12,  
bei dem die Schutzschicht (7) oder das Bauteil (5)  
zumindest teilweise aus einer Legierung der Art MCrAlY  
besteht,  
wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe (Fe, Co, Ni), Cr  
20 Chrom, Al Aluminium und  
Y ausgewählt ist aus der Gruppe (Y, La, Seltene Erde).

16. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 12,  
25 bei dem die degradierten Bereiche (9) eine geringe  
elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

17. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12,  
30 dadurch gekennzeichnet, dass zuerst eine tiefe Frequenz (f) und dann eine hohe Frequenz (f) verwendet wird.

35

18. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
5 die Frequenz ( $f$ ) kontinuierlich von einer tiefen Frequenz  
( $f$ ) zu einer hohen Frequenz ( $f$ ) in einem Frequenzscan  
verändert wird.

10 19. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 12,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
15 in einem der ersten Verfahrensschritte eine Messgrösse des  
Grundwerkstoffs und  
in einem folgenden Verfahrensschritt eine Messgrösse des  
degradierten Bereichs gemessen wird.

20 20. Verfahren nach Anspruch 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
sich die Messgrösse während der Wirbelstrommessung in  
Abhängigkeit von der Frequenz ( $f$ ) verändert.  
25

21. Verfahren nach Anspruch 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
30 die Messgrösse die magnetische Permeabilität  $\mu$  oder die  
elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) ist.

1/3

FIG 1

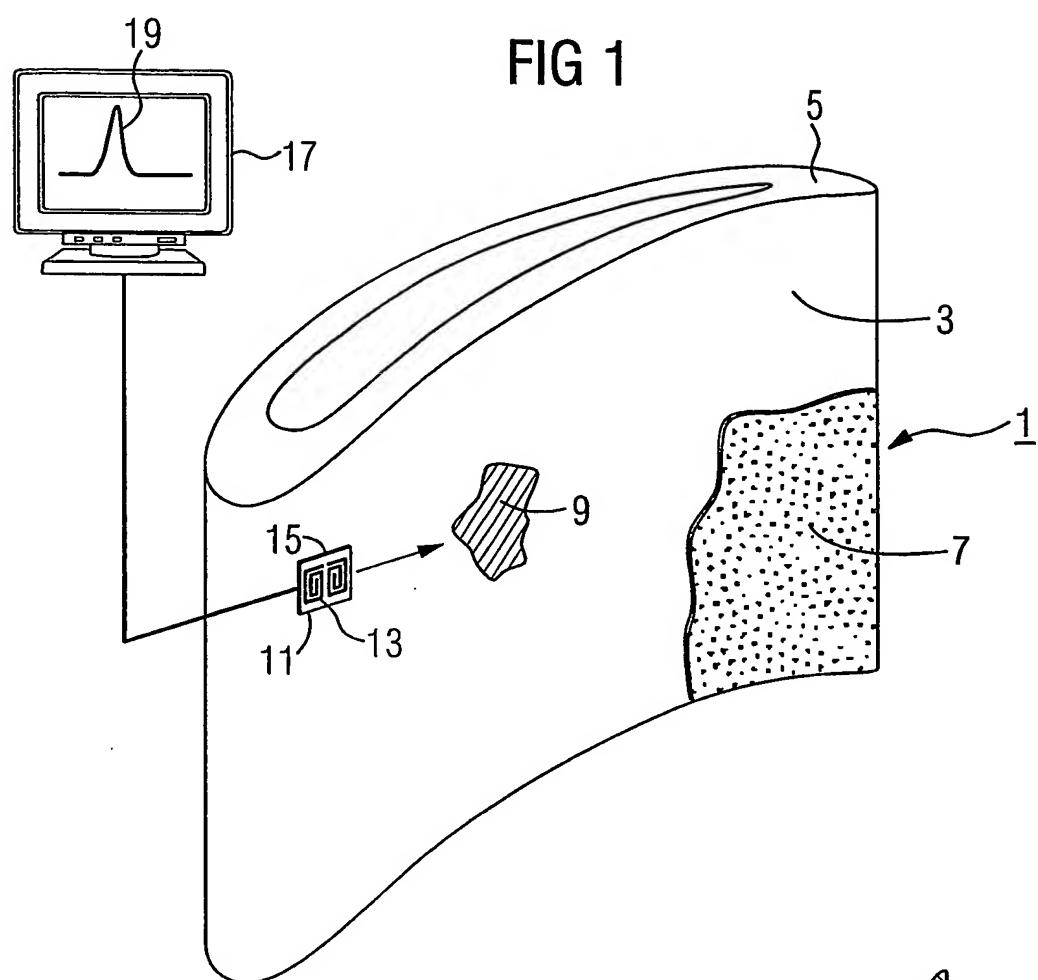
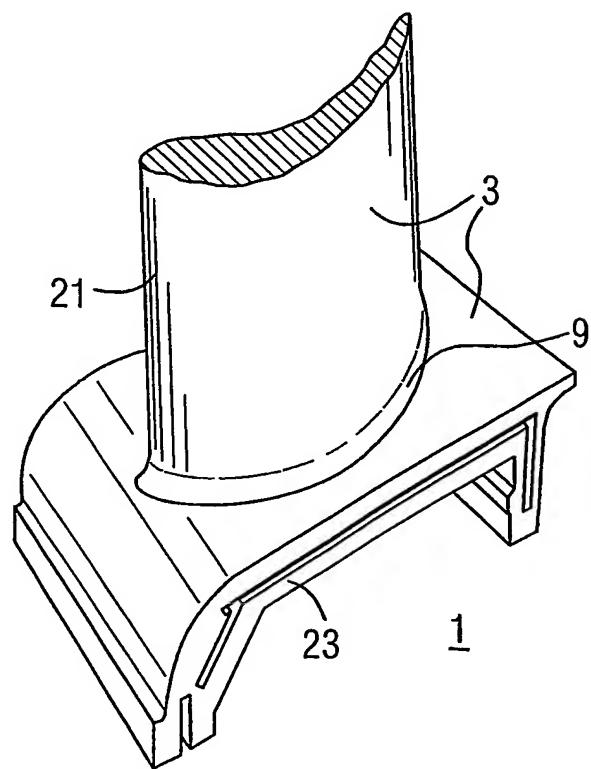


FIG 2



2/3

FIG 3

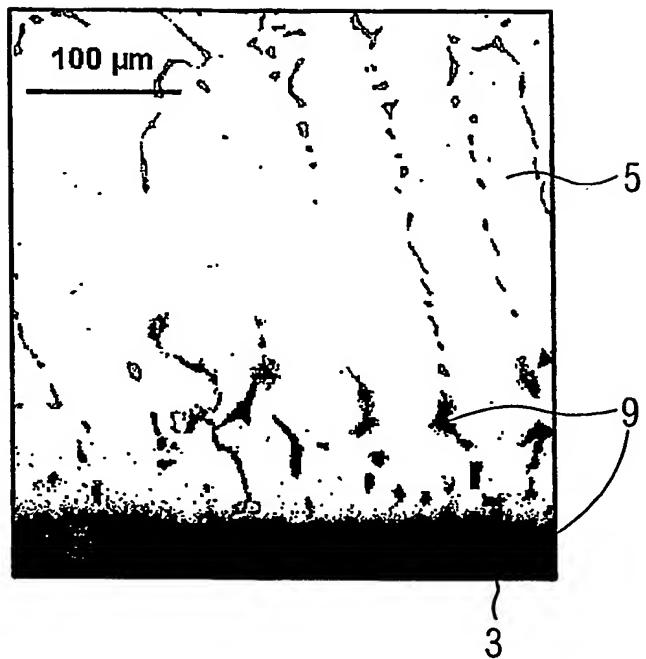
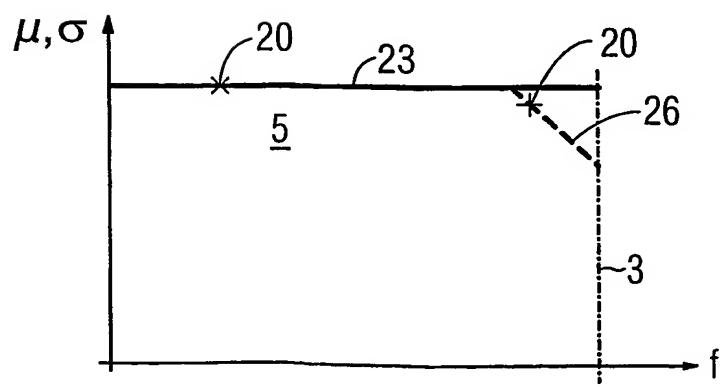


FIG 4



3/3

FIG 5

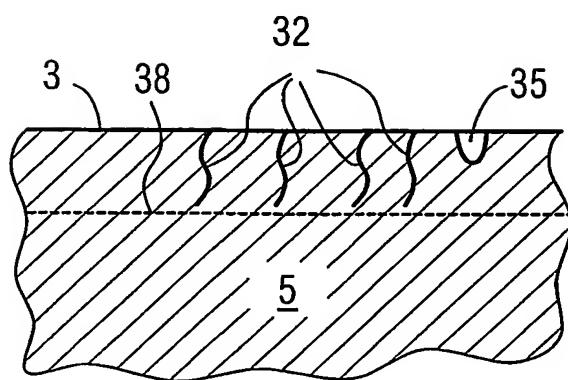
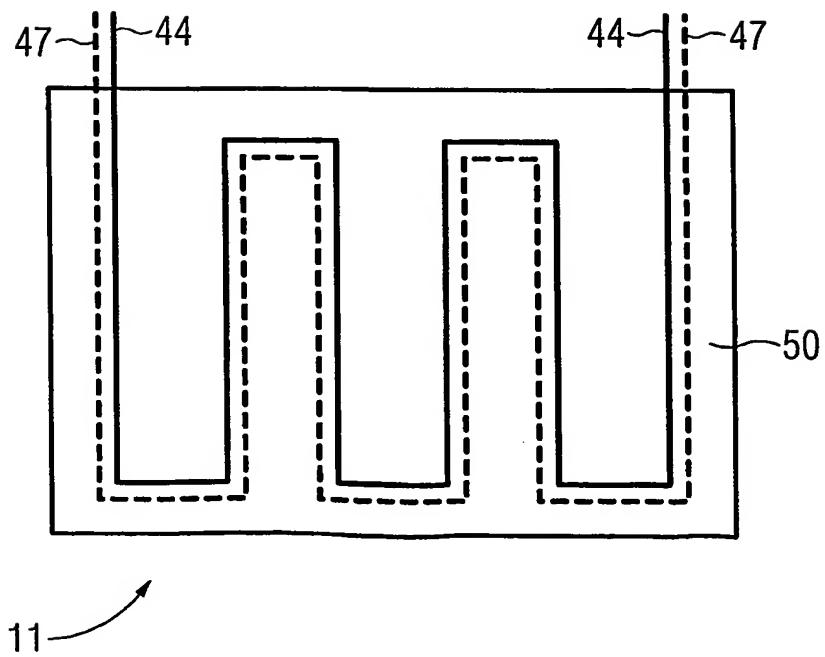


FIG 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/08558

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 F01D5/28 G01N27/90 G01N27/82 G01B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F01D G01N G01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No.   |
|------------|--|-------------------------|
| X          | US 5 028 100 A (VALLEAU A REED ET AL)<br>2 July 1991 (1991-07-02)                  | 1-3, 12                 |
| Y          | column 6, line 7-30 -column 7, line 31-41;<br>figures 1, 2                         | 10                      |
| X          | EP 1 085 526 A (SIEMENS POWER CORP)<br>21 March 2001 (2001-03-21)                  | 4-8,<br>11-14,<br>16-20 |
| Y          | column 3, line 19-53 -column 4-5; figure 1   | 9, 10, 15,<br>21        |
| A          | US 2001/009368 A1 (BOEGLI ANDREAS ET AL)<br>26 July 2001 (2001-07-26)              | 1-9,<br>11-21           |
| Y          | the whole document   | 15                      |
|            | ---  | -/-                     |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search  | Date of mailing of the international search report |
| 19 December 2003   | 02/01/2004   |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Chatziapostolou, A       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08558

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y        | US 6 051 972 A (BOUR DENIS ET AL)<br>18 April 2000 (2000-04-18)<br>column 3, line 30-42; figure 1<br>---             | 10                    |
| A        | US 4 853 634 A (TOERNBLOM BENGT H)<br>1 August 1989 (1989-08-01)<br>column 4, line 5-20 -column 5, line 14-20<br>--- | 1-9,<br>11-21         |
| Y        | CH 673 896 A (ASEA BROWN BOVERI)<br>12 April 1990 (1990-04-12)<br>column 2-3; figure 1<br>---                        | 9,10,21               |
| A        | US 5 140 264 A (METALA MICHAEL J ET AL)<br>18 August 1992 (1992-08-18)<br>column 3-5; figure 1<br>-----              | 1-21                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08558

| Patent document cited in search report |    | Publication date |  | Patent family member(s)   |  | Publication date   |
|--|----|------------------|--|---|--|--|
| US 5028100                             | A  | 02-07-1991       | NONE   |   |  |  |
| EP 1085526                             | A  | 21-03-2001       | US<br>EP<br>JP                                     | 6366083 B1<br>1085526 A1<br>2001133208 A  |  | 02-04-2002<br>21-03-2001<br>18-05-2001   |
| US 2001009368                          | A1 | 26-07-2001       | DE<br>GB   | 10001516 A1<br>2362956 A  |  | 19-07-2001<br>05-12-2001   |
| US 6051972                             | A  | 18-04-2000       | FR<br>CN<br>DE<br>DE<br>EP<br>ES<br>WO<br>JP<br>ZA | 2743148 A1<br>1176697 A ,B<br>69606626 D1<br>69606626 T2<br>0812419 A1<br>2143253 T3<br>9724611 A1<br>11501401 T<br>9610923 A |  | 04-07-1997<br>18-03-1998<br>16-03-2000<br>31-08-2000<br>17-12-1997<br>01-05-2000<br>10-07-1997<br>02-02-1999<br>30-06-1998 |
| US 4853634                             | A  | 01-08-1989       | SE<br>EP<br>JP<br>SE<br>SE<br>SE                   | 456864 B<br>0257603 A2<br>63061946 A<br>8603604 A<br>458312 B<br>8700359 A  |  | 07-11-1988<br>02-03-1988<br>18-03-1988<br>28-02-1988<br>13-03-1989<br>28-02-1988   |
| CH 673896                              | A  | 12-04-1990       | CH   | 673896 A5   |  | 12-04-1990   |
| US 5140264                             | A  | 18-08-1992       | CA<br>IT   | 2072029 A1<br>1258962 B   |  | 25-12-1992<br>11-03-1996   |

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08558

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 7 F01D5/28 G01N27/90 G01N27/82 G01B1/00**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 F01D G01N G01B**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie <sup>a</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr.      |
|------------------------|--|-------------------------|
| X                      | US 5 028 100 A (VALLEAU A REED ET AL)<br>2. Juli 1991 (1991-07-02)                                 | 1-3, 12                 |
| Y                      | Spalte 6, Zeile 7-30 -Spalte 7, Zeile<br>31-41; Abbildungen 1,2<br>---                             | 10                      |
| X                      | EP 1 085 526 A (SIEMENS POWER CORP)<br>21. März 2001 (2001-03-21)                                  | 4-8,<br>11-14,<br>16-20 |
| Y                      | Spalte 3, Zeile 19-53 -Spalte 4-5;<br>Abbildung 1<br>---   | 9, 10, 15,<br>21        |
| A                      | US 2001/009368 A1 (BOEGLI ANDREAS ET AL)<br>26. Juli 2001 (2001-07-26)                             | 1-9,<br>11-21           |
| Y                      | das ganze Dokument<br>---  | 15<br>-/-               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19. Dezember 2003

02/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL-2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chatziapostolou, A

## INTERNATIONALES FORSCHERBERICHT

International Aktenzeichen

PCT/EP 03/08558

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y          | US 6 051 972 A (BOUR DENIS ET AL)<br>18. April 2000 (2000-04-18)                                   | 10                 |
| A          | Spalte 3, Zeile 30-42; Abbildung 1<br>---  | 1-9,<br>11-21      |
| Y          | US 4 853 634 A (TOERNBLOM BENGT H)<br>1. August 1989 (1989-08-01)                                  | 9,10,21            |
|            | Spalte 4, Zeile 5-20 -Spalte 5, Zeile<br>14-20<br>---  |                    |
| A          | CH 673 896 A (ASEA BROWN BOVERI)<br>12. April 1990 (1990-04-12)                                    | 1-21               |
|            | Spalte 2-3; Abbildung 1<br>---   |                    |
| A          | US 5 140 264 A (METALA MICHAEL J ET AL)<br>18. August 1992 (1992-08-18)                            | 1-21               |
|            | Spalte 3-5; Abbildung 1<br>-----   |                    |

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/08558

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |    | Datum der Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der Patentfamilie  |  | Datum der Veröffentlichung   |
|---|----|----------------------------|--|---|--|--|
| US 5028100                                      | A  | 02-07-1991                 | KEINE  |   |  |  |
| EP 1085526                                      | A  | 21-03-2001                 | US<br>EP<br>JP                                     | 6366083 B1<br>1085526 A1<br>2001133208 A  |  | 02-04-2002<br>21-03-2001<br>18-05-2001   |
| US 2001009368                                   | A1 | 26-07-2001                 | DE<br>GB   | 10001516 A1<br>2362956 A  |  | 19-07-2001<br>05-12-2001   |
| US 6051972                                      | A  | 18-04-2000                 | FR<br>CN<br>DE<br>DE<br>EP<br>ES<br>WO<br>JP<br>ZA | 2743148 A1<br>1176697 A ,B<br>69606626 D1<br>69606626 T2<br>0812419 A1<br>2143253 T3<br>9724611 A1<br>11501401 T<br>9610923 A |  | 04-07-1997<br>18-03-1998<br>16-03-2000<br>31-08-2000<br>17-12-1997<br>01-05-2000<br>10-07-1997<br>02-02-1999<br>30-06-1998 |
| US 4853634                                      | A  | 01-08-1989                 | SE<br>EP<br>JP<br>SE<br>SE<br>SE                   | 456864 B<br>0257603 A2<br>63061946 A<br>8603604 A<br>458312 B<br>8700359 A  |  | 07-11-1988<br>02-03-1988<br>18-03-1988<br>28-02-1988<br>13-03-1989<br>28-02-1988   |
| CH 673896                                       | A  | 12-04-1990                 | CH   | 673896 A5   |  | 12-04-1990   |
| US 5140264                                      | A  | 18-08-1992                 | CA<br>IT   | 2072029 A1<br>1258962 B   |  | 25-12-1992<br>11-03-1996   |